






A125

CATALYST COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP58186441 (A)**Publication date:** 1983-10-31**Inventor(s):** CHIYAARUZU II TONPUSON**Applicant(s):** ENGELHARD CORP**Classification:****- international:** *B01D53/94; B01J23/00; B01J23/89; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/89; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/89***- European:** B01D53/94K2C; B01J23/00S; B01J23/89; B01J23/89G4**Application number:** JP19830061061 19830408**Priority number(s):** US19820368185 19820414**Also published as:** EP0091814 (A1) EP0091814 (B1) US4440874 (A) CA1190535 (A1) AU1179383 (A)Abstract not available for **JP 58186441 (A)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—186441

⑮ Int. Cl.³
B 01 J 23/89
// B 01 D 53/36

識別記号

庁内整理番号
6674—4G
7404—4D

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月31日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 触媒組成物及びその製造法

⑰ 特 願 昭58—61061
⑱ 出 願 昭58(1983)4月8日
優先権主張 ⑲ 1982年4月14日 ⑳ 米国(US)
㉑ 368185
㉒ 発 明 者 チャールズ・イー・トンプソン
アメリカ合衆国ニュージャージー

イ州07060 ウォレン・ロツケイ
ジロード7
⑰ 出 願 人 エンゲルハート・コーポレーシ
ョン
アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州08830 イセリン・ウッドア
ベニューサウス70
㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1. 発明の名称

触媒組成物及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 難溶性金属酸化物支持物、

(b) 触媒として有効な量の白金族金属成分、

及び

(c) 鉄、コバルト及びニッケルから成る第一の群から選ばれる少なくとも一種の酸化物と、アルカリ土類金属、アルミニウム及びチタンから成る第二の群から選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有する触媒効果を増強する量の酸化物複合体、を含有する触媒組成物。

2. 該支持物、該白金族金属成分及び該酸化物複合体を担持する担体をさらに含む特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

3. 該酸化物複合体が鉄、ニッケル及びコバルトの少なくとも一種の酸化物と、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ア

ルミニウム及びチタンの少なくとも一種の酸化物を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

4. 該白金族金属成分が該触媒組成物の約0.05~1.0重量%をなし、該酸化物複合体が該触媒組成物の約1~20重量%をなしている特許請求の範囲第2項記載の触媒組成物。

5. 該難溶性金属酸化物支持物が柱状の担体上にあり、該触媒組成物の約0.2~25重量%をなしている特許請求の範囲第4項記載の触媒組成物。

6. 該酸化物複合体の金属が該第一の群の全メンバー対該第二の群の全メンバーの原子比が1:1~10:1であるような割合で存在している特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

7. 該原子比が2:1~6:1である特許請求の範囲第6項記載の触媒組成物。

8. 該酸化物複合体がマグネシウム・フェライト、カルシウム・フェライト、ストロンチウム

・フェライト及びバリウム・フェライトの少なくとも一種を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

9. 該酸化物複合体が、(a) 該第一の群の金属の単純酸化物の少なくとも一種と該第二の群の金属の単純酸化物の少なくとも一種の混合物、及び(b) 該第一の群の金属の少なくとも一種と該第二の群の金属の少なくとも一種とを含む混合酸化物、との少なくとも一種を含む特許請求の範囲第3項記載の触媒組成物。

10. 該白金族金属成分が白金、パラジウム、及びロジウムの少なくとも一種を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

11. (a) アルミナ支持物、

(b) 一種またはそれ以上の白金、ロジウム及びパラジウムを含む触媒として有効な量の白金族金属成分、

(c) 鉄、コバルト及びニッケルから成る第一の群から選ばれる少なくとも一種の酸化物と、マ

- 3 -

14. 該酸化物複合体が一種またはそれ以上のマグネシウム・フェライト、カルシウム・フェライト、ストロンチウム・フェライト及びバリウム・フェライトを含む特許請求の範囲第13項記載の触媒組成物。

15. (a) 少なくとも一種の白金族金属化合物を分散させた液と難溶性金属酸化物支持物を接触させ該支持物を該白金族金属化合物で含浸し、

(b) 鉄、コバルト及びニッケルから成る第一の群から選ばれた少なくとも一種の酸化物及びアルカリ土類金属、アルミニウム及びチタンから成る第二の群から選ばれる少なくとも一種の酸化物を含む微粒子状の酸化物複合体と該支持物とを混合し、

(c) 白金族金属化合物を含浸した支持物を該白金族金属化合物が該白金族金属成分に転化するのに十分な程度に加熱する、

各工程を特徴とする白金族金属成分、酸化物複

合体及び難溶性金属酸化物支持物を含有する触媒組成物の製造法。

(d) 該支持物、該白金族金属成分及び該白金族成分を担持する担体、

を含有する特許請求の範囲第1項記載の触媒組成物。

12. 該白金族金属成分が該触媒組成物の約0.05~1.0重量%をなし、該酸化物複合体が該触媒組成物の約1~20重量%をなし、該アルミナが該触媒組成物の約0.2~25重量%をなしている特許請求の範囲第11項記載の触媒組成物。

13. 該原子比が2:1~6:1である特許請求の範囲第11項記載の触媒組成物。

合体及び難溶性金属酸化物支持物を含有する触媒組成物の製造法。

16. 該第二の群の該メンバーがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム及びチタンの酸化物から選ばれる特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 該支持物、該白金族金属成分及び該酸化物複合体を担体上に沈積させる工程を含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. 該微粒子状の酸化物複合体を該支持物と組合せ、該白金族成分と該支持物とを該担体の上に沈積させ、しかる後に該担体上の該支持物を該白金族金属化合物で含浸する工程を含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. 該酸化物複合体を支持物と液とを混合したものに加え、得られた白金族金属化合物で含浸された支持物と酸化物複合体との混合物を該担体上に沈積させる特許請求の範囲第17項記載の方法。

20. 該白金族金属化合物を該白金族金属成分に転化させる該工程が該白金族金属化合物を分解させて元素状の金属または金属酸化物の形にするのに十分な程度に含浸した支持物を加熱することを含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

21. 該触媒組成物の製造の全工程にわたり該酸化物複合体が固体の形である特許請求の範囲第15項記載の方法。

22. 該白金族金属化合物が白金の化合物、パラジウムの化合物、及びロジウムの化合物の少なくとも一種を含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

23. 担体上に沈積させた該支持物、該白金族金属成分及び該酸化物複合体を加熱する工程を含む特許請求の範囲第17項記載の方法。

24. 約250~950℃の温度で該加熱工程を行うことを含む特許請求の範囲第23項記載の方法。

25. 該金属酸化物支持物がアルミナである特

許請求の範囲第15項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は触媒組成物及びその製造法に関し、さらに詳細には酸化及び還元反応の両方に良好な活性を有し、内燃機関の排ガスを含むガスの精製用の触媒として使用するのに特に適した触媒組成物に関する。

成分として白金族の金属を含み、酸化及び/または還元反応に対して触媒活性を有する触媒組成物は例えば本出願人の米国特許第3,565,830号、第4,157,316号、及び第4,171,287号に記載されているように、当業界において公知である。

米国特許第3,565,830号には、触媒活性をもった金属酸化物、例えばγ-アルミナのフィルムの上に白金族の金属が分散し、実質的に触媒活性のない不活性の難熔性の支持物(refractory support)上に担持されている触媒組成物が記載されている。好適な白金

族の金属としては白金及びパラジウムが記載されており、実質的に触媒活性のない不活性支持物としては粒状の支持物、例えばアルミナのペレット、或いは内部に多数の細いガス流路をもった柱状物(monolithic bodies)(コージェライトのような多孔性の難熔性材料、またはステンレス鋼のような耐酸化性、耐熱性の金属からつくられたもの)が記載されている。

米国特許第4,157,316号には、多機能性のいわゆる三機能改質触媒(three-way conversion catalyst)、即ち適当量の酸素が供給されるかまたは処理されるガス中に維持された場合、炭化水素及び一酸化炭素の酸化と酸化窒素の還元に対し、実質的に同時に効果的な触媒作用を及ぼし得る触媒が記載されている。例えば、適当な三機能改質触媒により未燃焼の炭化水素及び一酸化炭素の両方を酸化し(H_2O 及び CO_2 に)、そして酸化窒素を還元(N_2 に)する反応を促進する範囲内の酸

素含有量を維持するために、空気対燃料の割合がほぼ化学量論的な割合で動作するように内燃機関の運転がコントロールされる。この触媒は好ましくは白金、及びロジウム、ルテニウム、及びイリジウムから成る群から選ばれる一種またはそれ以上の他の白金族金属、並びに卑金属、即ちニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びレニウムの一種またはそれ以上の酸化物を含有する。上記特許にはまた、触媒金属を分散させたアルミナはアルミナ被膜が高温(1000~1200℃)において表面積の低いα-アルミナに転移することに対する安定剤を含むことができることが記載されている。セリア及びセリアと他の希土類金属の酸化物、特にランチアとの混合物は好適な安定剤であるが、酸化マグネシウムもこのような安定剤として記載されている。

本出願人の米国特許第4,056,489号に記載されているように、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの酸化物もアルミナに対する安

定剤として使用できる（希土類金属と一定の割合で組合せて）材料である。安定剤はこれらの金属の水溶性化合物でアルミナを含投し、その後これを少なくとも750℃の温度で空気中においてカ焼し、アルミナの格子中に必要な金属の酸化物をつくることによりアルミナの中に導入することができる。本出願人の米国特許第3,993,572号に示されているように、アルミナと安定剤の金属とを溶液から共沈させるような他の方法も使用することができる。

米国特許第4,171,287号には白金族金属成分、及びマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及びレニウムから成る群から選ばれる一種またはそれ以上の卑金属の酸化物を含む卑金属成分を含有し、これらの卑金属の酸化物の少くとも大部分が触媒組成物の製造中固体の形で保持される多機能触媒が記載されている。即ち、アルミナまたは安定化されたアルミナ材料を触媒の卑金属の水溶性化合物で含投し、しかる後含投したアルミナを

カ焼する代りに、（白金族金属について行われるように）卑金属の酸化物成分を微粉末の固体粒子として導入する。微粉末粒子状の卑金属を、触媒の白金族金属で含投するアルミナと混合する。

下記の特許に記載されているように、触媒組成物中に或種の金属フェライトを使用することも公知である。a) 第75/03987号（鐘ヶ淵化学工業株式会社、1975年1月16日）、b) 第74/120886号（鐘紡株式会社、1974年11月29日）、c) 第74/102590号（リサーチ・インスティテュート・フォー・プロダクション・ディヴェロップメント（Research Inst. for Production Development）、1974年9月27日）、d) 第74/84959号（日本電気株式会社、1974年8月15日）、e) 第74/75461号（日本電気株式会社、1974年7月20日）、f) 第74/58677号（リサーチ・インスティテュート・フォー・プロダクション・ディヴェロップメント、1974年6

月6日）、g) 第81/95338号（松下電工株式会社、1981年8月1日）、h) 第77/31993号（京都セラミックス株式会社、1977年3月10日）。これらの特許にはそれぞれ次のことが記載されている。a) 及び b) では排ガス中の酸化窒素還元触媒として銅またはコバルトのフェライトを使用している。c) では排ガス中の一酸化炭素の酸化にマンガンのフェライトを使用している。d) では自動車の排ガスの精製処理にバリウムのフェライトを使用している。e) では自動車のエンジンの排ガスの処理にマンガン亜鉛のフェライトが使用されている。f) ではフェライトの触媒を用いて一酸化炭素と炭化水素を酸化し排ガスの精製を行っている。g) はマンガーン・ジルコニウム触媒支持物または白金-パラジウム・カルシウム・アルミネート上に沈積させたフェライト材料を用いて燃焼加熱器排ガスから一酸化炭素の除去を行っている。h) では自動車の排ガスの処理にフェライト・マンガン・ハニカ

ム触媒を使用している。

上記の米国特許に記載された触媒組成物は有用であり、その若干のものは工業的にも極めて成功しているが、勿論改質効率がより高く、寿命がより長く、触媒毒に対する抵抗性がより高く、またより低価格で得られる触媒が提供されることは常に望ましいことである。

本発明によれば、ガスの精製、特に内燃機関の排ガスの精製に適した有効かつ効率的な新規触媒組成物が提供される。

本発明によれば、難溶性金属酸化物支持物、触媒として有効な量の白金族金属成分、及び鉄、コバルト及びニッケルから成る第一の群から選ばれる少なくとも一種とアルカリ土類金属、アルミニウム及びチタンから成る第二の群から選ばれる少なくとも一種との酸化物を含む触媒効果を増強する層の酸化物複合体を含む触媒組成物が提供される。（「触媒効果を増強する量」という言葉は酸化物複合体を含まないこと以外は同一な触媒と比

較して触媒の活性を増強するのに十分は量で存在していることを意味する。)

本発明の好適な実施態様においては、酸化物複合体は鉄、ニッケル及びコバルトの少なくとも一種の酸化物と、マンガン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム及びチタンの少なくとも一種の酸化物を含む。

好ましくは触媒組成物はさらに、該支持物、該白金族金属成分及び該酸化物複合体を担持する担体を含み、この場合には白金族金属成分は触媒組成物の約0.05~1.0重量%をなすことができ、酸化物複合体は触媒組成物の約1~20重量%をなすことができ、難溶性金属酸化物支持物、好ましくはアルミナは柱状物担体の場合には該触媒組成物の約0.2~25重量%をなすことができ、粒状またはビーズ状触媒の場合には約90~99重量%をなすことができる。

本発明の一実施態様においては、酸化物複合体の金属は第一の群の全メンバー対第二の群の全メ

ンバーの比が1:1~10:1、好ましくは2:1~6:1であるような割合で存在している。

他の好適な実施態様においては、酸化物複合体はマグネシウム・フェライト、カルシウム・フェライト、ストロンチウム・フェライト及びバリウム・フェライトの少なくとも一種を含む。特に好適な酸化物複合体は酸化マグネシウム、酸化鉄及び/またはマグネシウムフェライトである。好適な白金族金属成分は一種またはそれ以上の白金、パラジウム及びロジウムである。

本発明の他の実施態様に従えば、白金族金属成分、酸化物複合体及び難溶性金属酸化物支持物を有する触媒組成物の製造法が提供される。この方法は次の工程を含む。少なくとも一種の白金族金属化合物を分散させた液と該支持物を接触させ該支持物を該白金族金属化合物で含浸し；鉄、コバルト及びニッケルから成る第一の群から選ばれる少なくとも一種の酸化物及びアルカリ土類金属、アルミニウム及びチタンから成る第二の群から選

ばれる少なくとも一種の酸化物を含む微粒子状の酸化物複合体と該支持物とを混合し；白金族金属化合物を含浸した支持物を白金族金属化合物が白金族金属成分に転化するのに十分な程度に加熱する。

好適実施態様においては、この方法にはさらに支持物、白金族金属成分及び酸化物複合体を担体に沈積させる工程が含まれる。

本発明方法は微粒子状の酸化物複合体を支持物と組合せ、酸化物複合体と支持物とを担体の上に沈積させ、しかる後に担体上の支持物を白金族金属化合物で含浸する工程を含むことができる。別法として、支持物と液との混合物に酸化物複合体を加え、白金族金属化合物で含浸された支持物と酸化物複合体の生成する組合せ物を担体上に沈積させることもできる。

本発明方法を実施する場合、白金族金属化合物を白金族金属成分に転化させる工程では白金族金属化合物が分解して元素状の金属かまたは金属酸

化物の形になるのに十分な程度に、含浸した支持物を加熱することができる。

本発明の他の実施態様においては、触媒組成物の製造の全工程にわたり酸化物複合体は固体の形である。

支持物、白金族金属成分及び酸化物複合体の加熱は担体に沈積させた後行うことができ、加熱温度は約250~950℃であることができる。

本発明の触媒は触媒として有効な量の白金族金属成分と触媒活性を増強する量の酸化物成分の両方を含んでいる。白金族金属成分を高表面積の難溶性金属酸化物支持物の上に分散させ、当業界に公知のようにその触媒効率を増強させる。触媒の金属成分(この言葉は白金族金属及び酸化物複合体の両方を含む)及び金属酸化物支持物はそれ自身では実質的に触媒活性のない担体構造物上に担持させることができる。担体はその中にガスの通路が延びた粒状のビーズまたは粒体状、或いは柱状物から成っていることができる。難溶性の金属

酸化物支持物はそれ自身でも幾分触媒活性をもつ材料、例えばγ-アルミナであることができるが、このような材料の触媒活性は白金族金属成分及び酸化物複合体、特に前者の触媒活性に比べあまり重要ではない。

本発明の白金族金属成分は好ましくは白金またはパラジウムの片方または両方、或いはそれとロジウムとの組合せとから成っている。しかし、任意の白金族金属（本明細書においては白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムと定義される）及び任意の二種以上の白金族金属の組合せを用いることができる。触媒的に有効な形状の白金族金属成分は元素状の状態、例えば合金、特に他の白金族金属のみとの合金、または金属間化合物、或いは他の化合物の形で支持物の上にあることができる。

一般に白金族金属触媒組成物においては、白金が触媒の最も好適な成分であり、他の白金族金属と組合せて用いられる場合、白金は白金とともに

用いられる他の白金族金属よりも多量に使用され、多くの場合他の白金族金属の全使用量よりも多量に用いられてきた。本発明では、ある好適具体化例においては白金族金属成分として白金または白金とロジウムとが使用されているが、他の好適具体化例においては白金族金属成分としてパラジウムが単独で、或いはパラジウムとロジウムのみが使用される。エンジンの排ガスを処理する多機能性または酸化用の触媒としての本発明のパラジウム及びパラジウム-ロジウム触媒が高度の活性並びに一般的な効率をもつことは白金が存在しない点からみて、驚くべきことである。

任意の適当な高表面積の難溶性の金属酸化物を金属酸化物支持物として使用することができる。例えば、アルミナ、好ましくは活性アルミナまたはカ焼アルミナ、ペリリア、ジルコニア、マグネシア、シリカ及び金属酸化物の組合せ、例えばボリアーアルミナ、シリカーアルミナ等を使用することができる。一般に難溶性金属酸化物は主とし

て周期律表の第II、III及びIV族の金属で原子番号が40以下の金属酸化物の一種またはそれ以上から成っている。

しかし、アルミナが好適な支持物であり、好ましくは安定化させた高表面積のアルミナの形で使用される。高表面積のアルミナ（この中には χ 、 γ 、 η 、 κ 、 θ 及び δ 形が含まれる）はしばしば転移アルミナと呼ばれる。何故なら約1000~1200℃の十分な高温に加熱すると、それらのアルミナは低表面積の α 相に変るからである。このような転移は望ましくないことが多く、前述のように或種の添加物を加えこのような相変化が生じないように転移アルミナを安定化させ得ることは公知である。このように安定化させた転移アルミナ、特にγ-アルミナは難溶性金属酸化物支持物として好適である。

白金族金属成分は微粒子状の難溶性金属酸化物支持物に被覆する場合、白金族金属化合物の溶液、または液状分散物、例えばコロイド、または

ゲルで支持物の粒子を含浸することにより行うことが有利である。最も好ましくは、白金族金属化合物の水溶性化合物の水溶液を微粉末のアルミナ支持物と接触させ、この支持物を白金族金属化合物で含浸させる。任意の適当な化合物を使用することができる。塩化ロジウム、硝酸ロジウム、塩化パラジウム、 $H_2Pt(OH)_2$ 、 H_2PtCl_2 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 及び $Pt(NO_3)_2 \cdot (NH_3)_2$ が典型的なものである。カ焼すると白金族金属及び/またはその酸化物または他の化合物はアルミナ支持物上に残り、公知方法、例えば H_2S 、ヒドラジンまたは他の方法による還元、空気中でのカ焼などの方法で支持物上に固定することができる。明白な経済的理由により、沈積させる白金族金属の量は通常この触媒を使用する方法を効率的に実施するのに必要な最小量に制限される。触媒に二種またはそれ以上の白金族金属を使用する場合には、同一の液に二種またはそれ以上の白金族金属化合物を加

え、二種またはそれ以上の白金族金属化合物を含む一つの液を支持物に接触させることができる。別法として、アルミナ支持物を一種またはそれ以上の白金族金属化合物を含む液と接触させ、次に他の一種またはそれ以上の白金族金属化合物を含む液と接触させ、順次この方法を繰返してゆくことができる。

本発明の触媒は少なくとも二種の金属の酸化物複合体を含み、その一種は鉄、コバルト及びニッケルであり、他の一種はアリカリ土類金属、アルミニウム及びチタンである。ベリリウム及びラジウムは毒性があり、またラジウムは放射性があるので、本発明の触媒に使用するのは好ましくない。バリウムは使用可能であるが、環境下においては本発明の白金族金属成分の触媒毒となり、この理由で好適ではない。本発明に従えば、酸化物複合体は微粉末の粒状固体で使用され、そのまま微粉末粒状固体の支持物、例えばアルミナまたは安定化されたアルミナと混合される。酸化物複

合体は触媒中において金属酸化物の混合物として、これらの金属を含む鉱物または化合物、例えばフェライトとして、またはこれらの混合物として使用することができる。

本発明の固体酸化物複合体は難溶性金属酸化物支持物に加えられる場合には実質的に水に不溶な形であり、従って触媒組成物の別々の成分として金属酸化物支持物粒子の中に分散させる。酸化物複合体は例えば α -アルミナへ転移しないようにアルミナを安定化させるのに用いられる化合物と同じようにはアルミナ支持物の結晶格子の中には導入されない。米国特許第4,157,316号第4欄、第20行以下に記載されているように、アルミナの安定剤としてチタニア、ジルコニア、シリカ、マグネシア、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、及び希土類金属酸化物（例えばセリア、ランティア、及びこれらの混合物）を含む多数の異なる材料の一種またはそれ以上を使用することが記載されている。このことは、溶液からこ

のような化合物をアルミナと共沈させるか、選ばれた金属の水溶性化合物でアルミナを含浸し、次いで空気中で力焼してアルミナ格子の中に選ばれた金属の酸化物をつくることにより達成される。これに対し、本発明においては酸化物複合体を実質的に水に不溶な固体として難溶性金属酸化物支持物を含む他の成分と、組成物の別成分として混入する。例えば、本発明の一具体化例においては例えばマグネシアで安定化されたアルミナ支持物を使用できるが、この酸化マグネシウム安定剤は本発明に要求される酸化物複合体を提供するものではない。本発明における酸化物複合体は別の成分であって、これは例えばマグネシウム・フェライトの形で及び/または酸化鉄及び酸化マグネシウム粒子の混合物のようなマグネシア、チタニア、酸化カルシウムを含むことができ、アルミナ支持物の安定剤としてアルミナの格子中に導入することができるマグネシア、チタニア、またはカルシアなどとは異っている。

前述のように、本発明の一具体化例においては酸化物複合体は少なくとも部分的にはアルカリ土類金属のフェライトの形で与えられる。例えば、酸化マグネシウムは $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を空気中において約500℃の温度で力焼することによりつくることができる。このようにして得られたマグネシアと Fe_2O_3 との等モル量を乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、摺潰して微粉末にし、得られら粒状物を空気中で6時間600℃で、次いでさらに6時間800℃で力焼することができる。得られた材料は、X線回折法で検査すると、かなりの量のマグネシウム・フェライト、 $Mg(FeO_2)_2$ が存在することがわかる。得られた材料（マグネシウム・フェライトの部分だけではない）は下記に説明するように本発明の触媒組成物の製造に使用することができる。スピネル型のフェライトが好適である。従って、スピネルを形成し得るマグネシウムのようなアルカリ土類金属はこの意味において好適である。スピネルの一

般式は AB_2O_4 であり、従ってマグネシウム・フェライトのスピンル形は式 $MgFe_2O_4$ で表すことができる。

マグネシウム・フェライトは市販品としても入手でき、或いは文献に報告された当業界に公知の方法により合成することもできる。例えば、水酸化マグネシウムと水酸化鉄とを溶液から共沈させる共沈法、及び金属のシュウ酸塩を経て合成する方法はいずれも公知であり、マグネシウム・フェライトをつくるのに使用されている。

本明細書に用いられる種々の金属の酸化物の酸化物複合体という言葉は該酸化物複合体の各金属が酸化物として存在することを必ずしも必要とするものでもなく、またこれを除外するものでもない。即ち本発明の酸化物複合体は単なる酸化物の混合物だけではなく、その他に「錯体酸化物」を含むことができる。本明細書においてこの錯体の酸化物という言葉は少なくとも二種の金属（本発明の酸化物複合体の第一及び第二の金属の群から

それぞれ少なくとも一種ずつ）を含み、この二種の金属の少なくとも一種が酸化物として存在している一定の組成割合をもつ化合物または組成物を意味する。例えば、マグネシウム・フェライトはこのような錯体の酸化物と考えられる。マグネシウム・フェライトに対する普通の示性式は $Mg(FeO_2)_2$ であり、これはマグネシウムが化学結合または他の方法で組成物の中で固定されているが、酸化物としては存在しておらず、これに対し鉄は酸化物として存在していることを示している。従って「酸化物複合体」という言葉は特別な制限を設けずに合成及び天然の鉱物、鉱石等、並びに真の化合物及びこれらの混合物を含むものである。酸化物複合体は個々の成分からつくることができ、或いは適当な合成または天然産の鉱物を使用することもできる。後者の例として、下記の実施例で説明される触媒組成物の場合には、酸化物複合体としてイルメナイトが使用されている。イルメナイトの通常組成式は $FeO \cdot$

TiO_2 であり、それはしばしば若干の鉄がマグネシウムまたはマンガンで置換されて産出し、少量の他の材料が含有されているが、本発明には許容される。

下記実施例の大部分において、鉄、ニッケル及びコバルトの酸化物から成る群から選ばれる成分として酸化鉄が使用される。好ましくはこの金属は鉄またはニッケルである。最も好ましくは鉄である。

本発明の触媒組成物の製造法の一例を下記実施例に示す。

実施例

Ｆとしてγ-アルミナから成り約5重量%のセリアを含み残りがアルミナである、セリアで安定化されたアルミナを粉砕し、平均粒径約8μの粒子にする。この安定化されたアルミナを配合器中においてヒドラジン水和物の55%水溶液2、800cc及び $Pd(NO_3)_2$ としてのパラジウム1、157.4gと混合する。この材料を配合

し安定化されたアルミナ粒子をパラジウム化合物で含浸し、ヒドラジン水和物でパラジウム化合物をアルミナ粒子上で金属に還元する。このようにして得られたパラジウム含浸安定化アルミナを、下記のようにして得られる卑金属成分と共にボール・ミルに入れる。24、291gの Fe_2O_3 と5、709gの MgO との混合物を粉砕し平均粒径を約10μ以下にし、得られた粉体混合物を600℃で6時間、さらに800℃で6時間空气中で焼し、少なくともかなりの部分がマグネシウム・フェライトである材料にする。このマグネシウム・フェライト含有材料をパラジウムで含浸したアルミナ、11、165ccの氷酢酸及び609ccの1-オクタノールと共にボール・ミル中で磨砕する。平均粒径が約5μになるまでボール・ミル中でこの材料を磨砕する。次に得られた材料を表面積1平方インチ当り400のガス流路を有するコーディエライト・ハニカム（コーニング（Corning）社製C-400の基質）上

に被覆し、被覆した柱状物を乾燥し、空气中で450℃において焼成する。有効な多機能性の触媒が得られ、これは自動車エンジンの排ガスの炭化水素及び一酸化炭素成分の酸化、並びに該排ガスの酸化窒素成分の還元を実質的に同時に触媒作用を及ぼすことができる。

本実施例記載の方法で、本発明の一連の触媒組成物及び対照例の触媒組成物をつくった。下記記載の触媒組成物はそれぞれ柱状触媒組成物であり、ハニカム担体はコーニング社製のC-400コーディエライト担体（端の表面積1平方インチ当たり400のガス流路をもつ）である。各々の場合における柱状担体は直径1.1/2インチ（3.81cm）、長さ3インチ（7.62cm）の実験室用の円筒のコアである。触媒上の白金族金属の量は柱状物1立方フィート当りの元素状白金族金属のg数で与えられ、卑金属成分の量及び難溶性金属酸化物被膜の量は柱状物1立方インチ当りのg数で与えられる。卑金属成分の重量

は指示した酸化物として与えられる。二種以上の白金族金属が存在する場合には、金属の重量比がカッコの中でその順序で示されている。即ち、第1表の触媒Aは白金とロジウムとをロジウム1部当り白金10部の重量割合で含んでいる。それぞれの場合において、難溶性金属酸化物被膜は主としてγ-アルミナから成るアルミナである。（セリアで）安定化されたアルミナ支持物被膜を使用する場合には、アルミナ被膜中のアルミナとセリア安定剤の重量%が示されている。

実験室用の試験用自動車エンジンの排気流中に上記各触媒組成物を取り付け、後記のようにして老化させ、次いで多機能性のいわゆる三機能改質触媒、即ち一酸化炭素及び未燃焼の炭化水素の酸化と酸化窒素の還元とを実質的に同時に行い得る触媒としての使用性を試験した。各触媒組成物を表記の時間の間エンジンを負荷した種々の老化サイクルで老化させた。それぞれの場合、老化に用いたエンジンを用い、燃料1ガロン当り0.01

2gの鉛含有量で通常の炭化水素ガソリンを燃焼させた。問題の燃料の空気対燃料の化学量論的割合は14.65であった。下記第2表乃至第7表においては、14.65の空気対燃料の比を単位ゼロの基線としてとる空気対燃料の比の「単位」を使用した。他に+0.1のA/F単位（空気対燃料の比14.75）、+0.2のA/F単位（空気対燃料の比14.85）、-0.1のA/F単位（空気対燃料の比14.55）及び-0.2のA/F単位（空気対燃料の比14.45）の4点をとった。正の空気対燃料の単位は燃料の少ない混合物に対応し、負の空気対燃料の単位は燃料に富んだ混合物に対応する。評価試験においては、使用した空気対燃料の比は第2表に示した5個のデータ・ポイントの周りを変動した。

老化させた後、表記の条件における触媒効率を第1表に示した組成物について評価し、その結果を下記第3～8表に纏めた。下記の結果では、上記の評価条件下でそれぞれH₂O、CO₂、及び

N₂に変化した炭化水素、一酸化炭素、及び酸化窒素の量を示されている。表記の%は処理前に存在した全汚染物が触媒組成物を通して改質された重量%を示す。

触媒A及びBの比較を第3表に示す。両方の触媒共多機能性の白金-ロジウム触媒である。触媒Aは卑金属成分として酸化ニッケルを含み、卑金属成分として酸化ニッケルの代りにFe₂O₃を用いたこと以外同等な触媒である触媒Bよりも炭化水素及び酸化窒素の改質に関し幾分良好な結果を与える。これらの2つの材料を用いて得られる一酸化炭素の改質に関する結果は同等である。

第4表は触媒D、即ち本発明の多機能性触媒についての結果を示す。この触媒は酸化物複合体として少なくともかなりの部分がマグネシウム・フェライトとして存在する酸化鉄/酸化マグネシウムを含む白金-ロジウム触媒であり、触媒Cに比べ、一酸化炭素及び酸化窒素の改質についての結果は実質的に良好であり、炭化水素の改質に

対する結果は少し良好である。触媒Cは卑金属成分が酸化ニッケルであること以外は同等な触媒である。

第5表に示されているように、本発明のパラジウム-酸化マグネシウム/酸化鉄多機能性触媒組成物である触媒Fは、パラジウムを含むが酸化物複合体を含まないこと以外他の点は同等な触媒Eに比べ幾分良好な結果を与える。第5表に示された評価データは、試験期間中試験用エンジンのミスファイが何回かおこったために、幾分典型的でないものである。それにも拘らずこのデータは酸化物複合体、または卑金属成分を含まない同等な触媒に比べ、本発明の具体化例において良好な結果が得られることを示している。

第6表には、パラジウム及び酸化マグネシウム/酸化鉄を含む本発明のパラジウム触媒、触媒Hとの他の比較結果が示されている。この場合の試験用エンジンはミスファイの問題を生ぜず、パラジウム金属だけを含む触媒Gに比べ触媒Hが明

白に優れていることが十分に示されている。

第7表には、酸化物複合体を含まないパラジウム触媒、触媒Kと、酸化物複合体を含まないパラジウム/ロジウム触媒、触媒J、並びに酸化物複合体として酸化マグネシウム/酸化鉄を含むパラジウム/ロジウム触媒である本発明の触媒、触媒Iとの比較が示されている。

第8表に示した下記データによれば、前記の評価条件における本発明の他の具体化例と従来法の触媒組成物Yとの比較が示されている。触媒Oは酸化物複合体として鉱物のイルメナイトを使用しており、触媒W（酸化物複合体として $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ ）は酸化物複合体中に余分な成分 MnO を含んでいることに注意すべきである。（イルメナイトはまたマンガンを含み（遙かに少量）、また鉱物中に通常含まれる他の元素を含有している点で同様である。）

上記データが十分に示すように、本発明の新規白金族金属-酸化物複合体-難熔性金属酸化物支

持物触媒はいわゆる三機能改質用に適した有効な触媒を提供する。しかし、本発明の触媒組成物は酸化、還元、または酸化-還元反応に対して一般的な触媒として有用である。

以上、本発明を幾つかの好適具体化例を参照して詳細に説明したが、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、開示した好適具体化例について多くの変形を行うことができることは明らかである。



第1表

白金族金属 触媒	白金族金属 成分	白金族金属 g/立方フィート	酸化物複合体 0.3g/立方インチ	アルミナ支持物被膜 1.75g/立方インチ
A	Pt,Rh(10:1)	35	NiO	5%セリア 95%アルミナ
B	Pt,Rh(10:1)	35	Fe_3O_4	同上
C	Pt,Rh(12:1)	40	NiO	同上
D	Pt,Rh(12:1)	40	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (*)	同上
E	Pd	20	ナシ	同上
F	Pd	20	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (*)	同上
G	Pd	20	ナシ	非安定化アルミナ
H	Pd	20	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (*)	非安定化アルミナ
I	Pt,Rh(5:1)	20	同上	5%セリア 95%アルミナ
J	Pt,Rh(5:1)	20	ナシ	同上
K	Pd	20	ナシ	同上
L	Pt,Rh(11:1)	40	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (*)	同上
M	Pt,Rh(11:1)	40	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$	同上
N	Pt,Rh(11:1)	40	$\text{BaO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$	同上
O	Pt,Rh(11:1)	40	$\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}_2$	同上

第2表

(イルメナイト)			
P	Pt,Rh(11:1)	40	MgO·Fe ₃ O ₄ (*) 同上
Q	Pt,Rh(11:1)	40	MgO·NiO 同上
R	Pt,Rh(11:1)	40	Al ₂ O ₃ ·Fe ₃ O ₄ 同上
S	Pt,Rh(11:1)(**)	40	ZrO ₂ ·TiO ₂ 同上
T	Pt,Rh(11:1)(**)	40	NiO·Fe ₃ O ₄ 同上
U	Pt,Rh(11:1)(**)	40	FeO·TiO ₂ 同上
V	Pt,Rh(11:1)(**)	40	MgO·Fe ₃ O ₄ (*) 同上
W	Pt,Rh(11:1)(**)	45	FeO·NiO·TiO ₂ 同上
X	Pt,Rh(11:1)(**)	40	ZrO ₂ ·TiO ₂ 同上
Y	Pt,Rh(11:1)(**)	40	NiO 同上

評 価 条 件				
触媒	老化時間 時間	温度 ℃	ガス流速 (STP)(1)	A/F比の変動 1.0Hzの振動, A/F単位
A, B	150	482	80,000	±0.5
C, D	150	400	80,000	±1.0
E, F	300	400	80,000	±1.0
G, H	300	400	80,000	±1.0
I ~ K	300	400	80,000	±1.0
L ~ R	150	400	88,000	±1.0
S ~ Y	300	400	80,000	±1.0

(本) X線回折法による粗い推定によれば、MgO·Fe₃O₄の約12重量%がマグネシウム・フェライト、Mg(FeO_x)₂として存在する。

(本本) 約83重量%のアルミナ支持物触媒は白金のみで含浸され、残りの約17重量%はロジウムだけで含浸されている。

(1) 標準温度及び圧力におけるガスの容積/触媒の容積/時間

第3表

触媒 A/F比 単位	A			B		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
+0.2	94	100	57	95	100	41
+0.1	89	98	82	88	99	81
0	80	81	92	76	88	86
-0.1	69	68	93	65	64	85
-0.2	57	47	94	44	45	84

第4表

触媒 A/F比 単位	C			D		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
+0.2	91	87	87	95	99	79
+0.1	90	79	73	94	99	85
0	88	70	78	91	96	93
-0.1	88	64	88	85	83	92
-0.2	78	53	95	78	73	93

第5表

触媒 A/F比 単位	E			F		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
+0.2	87	50	36	79	57	42
+0.1	85	43	38	76	49	44
0	84	35	42	73	42	45
-0.1	59	29	45	70	35	49
-0.2	56	23	48	67	28	50

第6表

触媒 A/F比 単位	G			H		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
+0.2	52	45	17	75	53	33
+0.1	50	40	20	74	47	34
0	47	34	22	72	43	35
-0.1	44	30	22	68	35	36
-0.2	40	24	22	65	31	40

第7表

触媒	I			J		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
A/F比						
単位						
+0.2	85	83	61	74	64	52
+0.1	83	78	65	73	58	55
0	81	69	72	70	52	60
-0.1	78	59	77	68	44	65
-0.2	72	44	83	65	37	72

第7表 (続き)

触媒	K		
	改質率 %		
	炭化水素	CO	NO
A/F比			
単位			
+0.2	66	50	37
+0.1	65	43	38
0	63	35	42
-0.1	58	29	45
-0.2	55	23	49

第8表

触媒	- . 2			- . 1			0		
	改質率 %			改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
A/F比									
単位									
L	58	50	84	72	66	85	82	95	90
M	64	52	92	73	70	93	83	93	95
N	64	49	91	73	66	92	82	85	92
O	64	50	90	74	66	90	83	95	92
P	60	49	90	71	68	91	82	96	96
Q	79	53	95	88	75	95	93	89	90
R	64	48	90	73	65	90	83	89	91
S	67	52	87	77	67	82	82	80	77
T	68	53	85	78	66	82	82	83	81
U	63	47	84	73	67	82	82	87	82
V	57	50	86	72	68	88	83	94	91
W	71	55	90	78	70	86	85	85	82
X	63	48	85	72	67	85	81	88	85
Y	78	50	88	83	59	80	86	67	73

HC = 炭化水素

第8表 (続き)

触媒	+ . 1			+ . 2		
	改質率 %			改質率 %		
	炭化水素	CO	NO	炭化水素	CO	NO
A/F比						
単位						
L	93	99	75	95	99	64
M	92	99	75	95	99	65
N	90	99	77	94	99	65
O	92	99	77	94	99	66
P	95	99	75	95	99	66
Q	94	97	80	95	98	70
R	90	98	75	94	99	64
S	86	90	68	88	94	62
T	87	92	71	90	97	62
U	87	94	70	90	97	62
V	90	98	70	92	99	62
W	89	94	72	91	98	64
X	88	97	72	91	98	63
Y	87	73	68	89	83	63